

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-236686

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 30 B 15/22  
29/28

識別記号

庁内整理番号

8518-4G  
8518-4G

④ 公開 昭和61年(1986)10月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

④ 発明の名称 単結晶育成法

① 特 願 昭60-77555

② 出 願 昭60(1985)4月13日

⑦ 発 明 者 東 海 林 利 男 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑧ 出 願 人 東北金属工業株式会社 仙台市郡山6丁目7番1号

⑨ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

単結晶育成法

## 2. 特許請求の範囲

1. 融点1800℃以上の、アルミニウムを含む酸化物単結晶を、窒素含有雰囲気中で、るつぼ内融液からの引上げによって、育成する方法において、融液表面での一酸化窒素濃度を平衡濃度状態に保つことによって、融液中のアルミナと窒素との反応による窒化アルミニウムの形成を防ぎながら、上記酸化物単結晶の育成を行なうことを特徴とする単結晶育成法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルミニウムを含む酸化物単結晶、例えばネオジム・ドープ・イットリウム・アルミニウム・ガーネット(Nd:YAG)単結晶の引上げ法

による育成に関するものである。

〔従来の技術〕

Nd:YAG単結晶は、レーザー材料として周知であり、チョクラスキー法(引上げ法)によって工業的に作られる。Nd:YAG単結晶は、 $(Nd_xY_{3-x})_2Al_5O_{12}$ の組成で熔融・混合された融液にYAG種子結晶を浸漬し、回転引上げられる。雰囲気ガスには窒素含有ガスが用いられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この窒素は、低温においては安定であるが、高温にあつては不安定で融液に溶解せずに融液と容易に化合物を作る。アルミニウムは、高温で窒化物を生成し、融液が固化するとき窒素を放出し、気泡が発生する。この気泡は結晶に付着し、結晶に割れを生じさせる。

本発明は、結晶育成中に発生する気泡を除去することを目的とする。

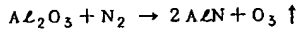
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、融液表面での一酸化窒素濃度が平衡状態に保たれるようにすることによって、融液中

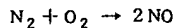
のアルミナと窒素との反応による窒化アルミニウムの形成を防ぐことを特徴とする。例えば、融液表面での一酸化窒素濃度が平衡状態に保たれるように窒素に加えて酸素を導入する。

#### 〔作用〕

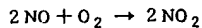
従来、Nd:YAG単結晶は約2000℃の高温で育成されるため、次の様な窒化物生成が行なわれている。融液面では次の様な反応が起る。



この時、白色光を発しながら反応する。融液上部では一酸化窒素が生成する。



一酸化窒素は、常温で酸素と反応して二酸化窒素となる。



一酸化窒素は十分な高温でなければ、相当量だけ得られない。

窒化物(AlN)が生成していることの証明

Nd:YAG単結晶を育成して次のことが観察され、窒化物(AlN)生成が起っていることが証明された。

(3)

下げると分解する。この融液表面の雰囲気ガスの一酸化窒素濃度が温度変化や圧力変化によって平衡濃度以下になると、窒素は、融液中のアルミナの酸素を奪って、窒化アルミニウムになる。この窒化アルミニウムは固化するときに窒素を放出して気泡となる。この気泡は、結晶界面に付着し、量が多いと結晶内に閉じ込められ、結晶にクラックが生じる。窒素は融液でアルミナと反応するよりも導入ガス内に存在する酸素と反応しやすく、酸素濃度の高い導入ガスを使用すればこの気泡は避けられる。しかし、窒素流量が多ければ多いほど一酸化窒素生成が激しく起こり、多量の酸素が必要となる。酸素が多いと、Irつぼが酸化するので、本発明のように、メルト液面で一酸化窒素の濃度を平衡状態にしておくのが有利である。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施例について図面を参照して説明する。

第1図にはNd:YAG単結晶育成に用いる装置が示されている。第1図において、1は上蓋、2はア

(5)

雰囲気ガス中のN<sub>2</sub>は雰囲気ガス内に含まれたO<sub>2</sub>あるいはアルミナの酸素と反応して一酸化窒素になり、室温で二酸化窒素となる。したがって炉から出た排気ガスには二酸化窒素が含まれており、水と反応して硝酸が生成される。これは、実際使用したガス洗浄ビンのpHを測定したところ、pH1～2の強酸であったことから証明された。窒化アルミニウムは融液面で白色光を発しながら反応する。育成中の一酸化窒素の平衡濃度より一酸化窒素濃度が低くなると融液面の温度が変化すること、結晶に付着した気泡は、ガス・マス・アナライザによる分析で窒素であることを確認したことなどにより、窒化アルミニウムが出来ていることが予想できる。窒化アルミニウムは、約1900℃で一部分解しながら昇華するため、YAG単結晶育成後、チャンパー内を観察すると、灰白色の粉末が付着しているのが確認できる。

本発明により発生する作用の説明

一酸化窒素の平衡濃度は、2000℃において約1.2%である。また、一酸化窒素は温度を徐々に

(4)

ルミナ保温筒、3はジルコニア保温筒、4は中蓋、5は融液、6はイリジウムつぼ、7はアルミナつぼ、8はジルコニア粉末、9は種子結晶を保持するためのシードホルダー、10は種子結晶(シード)、11は成長単結晶である。

#### 実施例1

第1図でメルト(融液)5の液面上の温度勾配が大きい場合、耐火材3内のガスの流れが激しいために、生成される一酸化窒素の量が増える。当然、耐火材3外で二酸化窒素が生成され、雰囲気内の二酸化窒素量が増加する。この二酸化窒素の量が2000℃における一酸化窒素の平衡濃度と同じ1200ppmの窒素混合ガスを用いれば、融液面での一酸化窒素生成は起らず二酸化窒素の分解だけが起る。このことによって窒化アルミニウム生成をおさえることができる。このように、本実施例では、融液表面での一酸化窒素濃度が平衡状態に保たれるように窒素に加えて酸素を導入しつつ、結晶成長を行なう。

#### 実施例2

原料が融解するまで空気雰囲気にして融解した

(6)

時点で雰囲気ガスを止め、炉内を密閉状態にする。過剰な酸素は一酸化窒素を生成し、イリジウムを酸化する。生成された一酸化窒素は、保温筒3を上升する間に冷却され、二酸化窒素になる。この時、冷却速度が遅いと一酸化窒素が分解する。一酸化窒素を生成するとき熱を奪うため、融液面での一酸化窒素生成作用は、大きな温度変化をともしない結晶内に熱歪みが生じる。したがって温度勾配は、一酸化窒素が分解しない程度にする。二酸化窒素は、融液面で一酸化窒素と酸素に分解するため酸素が過剰な状態を保てる。酸素が過剰であるため、融液5のアルミナから酸素を奪うことなしに一酸化窒素生成を行う。このように、本実施例では、融液表面での一酸化窒素濃度が平衡状態に保たれる雰囲気を、予め形成しておき、この状態で結晶成長を行なう。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたごとく本発明によれば、気泡によるクラックの生じないNd:YAG単結晶の育成方法が可能となった。

(7)

#### 4. 図面の簡単な説明

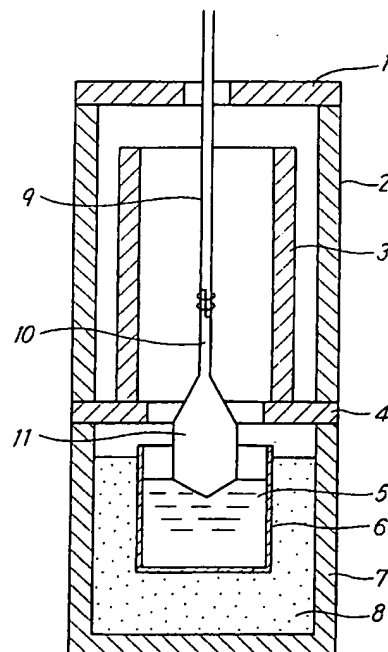
第1図は、Nd:YAG単結晶育成に用いる装置の構成図である。

1は上蓋、2はアルミナ保温筒、3はジルコニア保温筒、4は中蓋、5は融液、6はイリジウムるつぼ、7はアルミナるつぼ、8はジルコニア粉末である。9はシードホルダー、10はシード、11は単結晶である。

代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保

(8)

第1図



[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)



Generate Collection

L3: Entry 24 of 38

File: JPAB

Oct 21, 1986

PUB-NO: JP361236686A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61236686 A  
TITLE: PROCESS FOR GROWING SINGLE CRYSTAL

PUBN-DATE: October 21, 1986

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHOJI, TOSHIO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOHOKU METAL IND LTD

APPL-NO: JP60077555

APPL-DATE: April 13, 1985

US-CL-CURRENT: 117/13; 117/937, 117/950  
INT-CL (IPC): C30B 15/22; C30B 29/28

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a single crystal contg. no crack due to generation of foam in the process for growing an oxide single crystal contg. Al in the atmosphere contg. N<sub>2</sub> by the pulling method preventing formation of AlN by keeping the concentration of NO at the surface of melt at an equilibrium concentration.

CONSTITUTION: Melt 5 as starting material for providing an oxide single crystal contg. Al (e.g. Nd.dope.Y.Al.garnet) having  $\geq 1,800^{\circ}\text{C}$  m.p. is contained in a crucible 6, and an oxide single crystal 11 is grown by the Czochralski method in the atmosphere contg. N<sub>2</sub> using a seed holder 9 having a seed 10 attached to the tip end is used. In this process, the concentration of NO at the surface of the melt 5 is held at the equilibrium concentration by, for example, introducing O<sub>2</sub> in addn. to N<sub>2</sub>, etc. The growth of an oxide single crystal is executed by this method while preventing formation of AlN due to the reaction between alumina in the melt 5 with N<sub>2</sub>.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)